

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7687331号  
(P7687331)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類	F I				
D 0 7 B	1/06	(2006.01)	D 0 7 B	1/06	A
D 0 7 B	1/16	(2006.01)	D 0 7 B	1/16	
B 6 0 C	9/00	(2006.01)	B 6 0 C	9/00	J

請求項の数 9 (全37頁)

(21)出願番号	特願2022-505777(P2022-505777)	(73)特許権者	000002130
(86)(22)出願日	令和2年12月23日(2020.12.23)		住友電気工業株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/048294		大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3
(87)国際公開番号	WO2021/181821		号
(87)国際公開日	令和3年9月16日(2021.9.16)	(74)代理人	100107766
審査請求日	令和5年6月21日(2023.6.21)		弁理士 伊東 忠重
(31)優先権主張番号	特願2020-44547(P2020-44547)	(74)代理人	100070150
(32)優先日	令和2年3月13日(2020.3.13)		弁理士 伊東 忠彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	中島 徹也
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3
			号 住友電気工業株式会社内
		(72)発明者	松岡 映史
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3
			号 住友電気工業株式会社内
		(72)発明者	真嶋 正利
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム複合体、タイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】  
ゴム複合体であって、  
スチールコードと、  
前記スチールコードの表面の少なくとも一部を覆うゴムと、を有し、  
前記スチールコードの長手方向の端面に C u を含む第 1 被覆物が配置されており、  
前記端面に、前記ゴム複合体の外表面側から前記ゴム、前記第 1 被覆物がその順に配置  
されているゴム複合体。

【請求項 2】  
前記第 1 被覆物は、 S をさらに含む請求項 1 に記載のゴム複合体。

【請求項 3】  
前記第 1 被覆物が、 Z n をさらに含む請求項 1 または請求項 2 に記載のゴム複合体。

【請求項 4】  
前記第 1 被覆物が、 S n 、 C r 、 F e 、 C o 、 N i から選択された 1 種類以上をさらに  
含む請求項 3 に記載のゴム複合体。

【請求項 5】  
前記スチールコードの前記端面は、前記第 1 被覆物を介して前記ゴムにより覆われてい  
る請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のゴム複合体。

【請求項 6】  
前記スチールコードの前記端面は、前記第 1 被覆物を介して前記ゴムと接着している請

求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のゴム複合体。

【請求項 7】

前記第 1 被覆物が、前記端面の 20% 以上を覆っている請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のゴム複合体。

【請求項 8】

前記スチールコードの側面に Cu を含む第 2 被覆物が配置されている請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のゴム複合体。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のゴム複合体を含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、ゴム複合体、タイヤ、スチールコードに関する。

【0002】

本出願は、2020年3月13日出願の日本出願第2020-044547号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

【背景技術】

【0003】

例えば特許文献 1 には、スチールコードが埋設されたスチールプライからなるカーカス層を備えた空気入りスチールラジアルタイヤにおいて、スチールコードを構成するスチールワイヤの表面に所定のプラスメッキを施すことが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平 8 - 253004 号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示のゴム複合体は、スチールコードと、  
前記スチールコードの表面の少なくとも一部を覆うゴムと、を有し、  
前記スチールコードの長手方向の端面に Cu を含む第 1 被覆物が配置されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図 1】図 1 は、本開示の一態様に係るゴム複合体の斜視図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の A - A' 線での断面図である。

【図 3】図 3 は、被覆物による、スチールコードの長手方向の端面の被覆割合を算出する方法の説明図である。

【図 4】図 4 は、本開示の一態様に係るタイヤの断面図である。

【図 5】図 5 は、本開示の一態様に係るスチールコードの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

40

[ 本開示が解決しようとする課題 ]

タイヤ等のゴム複合体を含む製品において、スチールコードの端面近傍で腐食が生じる場合があった。近年ではゴム複合体を含む製品の交換頻度等を抑制するため、耐久性を高めることが求められるようになってきている。このため、係るスチールコードの端面近傍での腐食を抑制することが求められていた。

【0008】

そこで、スチールコードの端面の腐食を抑制したゴム複合体を提供することを目的とする。

[ 本開示の効果 ]

【0009】

50

本開示によれば、スチールコードの端面の腐食を抑制したゴム複合体を提供できる。

【0010】

[ 本開示の実施形態の説明 ]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。以下の説明では、同一または対応する要素には同一の符号を付し、それらについて同じ説明は繰り返さない。

【0011】

( 1 ) 本開示の一態様に係るゴム複合体は、スチールコードと、  
前記スチールコードの表面の少なくとも一部を覆うゴムと、を有し、  
前記スチールコードの長手方向の端面に Cu を含む第 1 被覆物が配置されている。

【0012】

本開示の一態様に係るゴム複合体は、スチールコードの長手方向の端面に第 1 被覆物を有することで、スチールコードの端面の耐腐食性を向上できる。

【0013】

第 1 被覆物が Cu ( 銅 ) を含有することで、スチールコードの表面、具体的には長手方向の端面を保護し、耐腐食性を高めることができる。

【0014】

( 2 ) 前記第 1 被覆物は、S をさらに含んでいてもよい。

【0015】

第 1 被覆物が S ( 硫黄 ) をさらに含有することで、既述の Cu と Cu<sub>2</sub>S 等の銅 - 硫黄化合物を形成し、特にスチールコードの長手方向の端面を保護し、耐腐食性を特に高めることができる。また、スチールコードとゴムとが第 1 被覆物を介して接着している場合に、Cu<sub>2</sub>S 等の銅 - 硫黄化合物は、スチールコードとゴムとの間の接着力を高め、ゴム複合体の耐久性を特に高めることができる。

【0016】

( 3 ) 前記第 1 被覆物が、Zn をさらに含んでいてもよい。

【0017】

Zn ( 亜鉛 ) は Cu とゴムに含まれる他の元素との反応を促進し、Cu<sub>2</sub>S 等の銅化合物の生成を促進する。銅化合物はスチールコードの長手方向の端面を特に保護し、耐腐食性をさらに高められる。また、スチールコードとゴムとが第 1 被覆物を介して接着している場合に、銅化合物はスチールコードとゴムとの間の接着力を高め、ゴム複合体の耐久性を高められる。

【0018】

( 4 ) 前記第 1 被覆物が、Sn、Cr、Fe、Co、Ni から選択された 1 種類以上をさらに含んでいてもよい。

【0019】

Sn ( スズ )、Cr ( クロム )、Fe ( 鉄 )、Co ( コバルト )、Ni ( ニッケル ) は、イオン化傾向が Zn より大きい。このため、第 1 被覆物が、Cu、Zn に加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Ni から選択された 1 種類以上をさらに含むことで、犠牲防食として機能、あるいは Cu と Zn の合成電位を貴にできる。このため、スチールコードの長手方向の端面を特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

【0020】

( 5 ) 前記スチールコードの前記端面は、前記第 1 被覆物を介して前記ゴムにより覆われていてもよい。

【0021】

スチールコードの長手方向の端面が、第 1 被覆物を介してゴムにより覆われていることで、第 1 被覆物に加えてゴムによりスチールコードの長手方向の端面を保護できる。このため、スチールコードの長手方向の端面の耐腐食性を高められる。さらに、ゴム複合体が破損することを抑制し、耐久性を高められる。

【0022】

( 6 ) 前記スチールコードの前記端面は、前記第 1 被覆物を介して前記ゴムと接着し

10

20

30

40

50

ていてもよい。

【 0 0 2 3 】

スチールコードの長手方向の端面が、第 1 被覆物を介してゴムと接着することで、第 1 被覆物に加えてゴムによりスチールコードの長手方向の端面を保護できる。このため、スチールコードの長手方向の端面の耐腐食性を高められる。

【 0 0 2 4 】

また、ゴム複合体をタイヤ等に適用した場合、スチールコードの長手方向の端面とゴムとの境目近傍に大きな力が加わり易い。しかし、スチールコードの長手方向の端面が、第 1 被覆物を介してゴムと接着していることで、ゴム、第 1 被覆物、スチールコードが一体となって加えられた力を支持できる。このため、ゴム複合体が破損することを特に抑制し、耐久性を高められる。

10

【 0 0 2 5 】

さらに、スチールコードの長手方向の端面と、第 1 被覆物と、ゴムとが接着することで、上記部材間に水等の異物が侵入することを特に防止できる。このため、スチールコードの端面にまで水等の異物が侵入することを抑制し、耐腐食性を特に高められる。

【 0 0 2 6 】

( 7 ) 前記第 1 被覆物が、前記端面の 2 0 % 以上を覆っていても良い。

【 0 0 2 7 】

第 1 被覆物が、スチールコード 1 1 の長手方向の端面の面積の 2 0 % 以上を覆っていることで、スチールコードの端面の耐腐食性を特に高めることができる。

20

【 0 0 2 8 】

( 8 ) 前記スチールコードの側面に C u を含む第 2 被覆物が配置されていてもよい。

【 0 0 2 9 】

ゴム複合体が、スチールコードの側面に第 2 被覆物を有することで、スチールコードの側面の耐腐食性を向上できる。

【 0 0 3 0 】

第 2 被覆物が C u を含有することで、スチールコードの表面、具体的には側面を保護し、耐腐食性を高めることができる。

【 0 0 3 1 】

( 9 ) 本開示の一態様に係るタイヤは、( 1 ) から ( 8 ) のいずれかのゴム複合体を含む。

30

【 0 0 3 2 】

本開示の一態様に係るタイヤは、既述のゴム複合体を含んでいる。このため、スチールコードの長手方向の端面での腐食を抑制し、耐久性を高めることができる。

【 0 0 3 3 】

( 1 0 ) 本開示の一態様に係るスチールコードは、長手方向の端面に C u を含む被膜が配置されている。

【 0 0 3 4 】

本開示の一態様に係るスチールコードが、長手方向の端面に被膜を有することで、端面の耐腐食性を向上できる。

40

【 0 0 3 5 】

被膜が C u ( 銅 ) を含むことで、スチールコードの表面を保護し、耐腐食性を高めることができる。

【 0 0 3 6 】

( 1 1 ) 前記被膜が、Z n をさらに含んでいてもよい。

【 0 0 3 7 】

Z n は、イオン化傾向が C u より大きい。このため、被膜が、C u に加えて、Z n をさらに含むことで、犠牲防食として機能できる。このため、スチールコードの長手方向の端面を特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

【 0 0 3 8 】

50

(12) 前記被膜が、Sn、Cr、Fe、Co、Niから選択された1種類以上をさらに含んでいてもよい。

【0039】

Sn、Cr、Fe、Co、Niは、イオン化傾向がZnより大きい。このため、被膜が、Cu、Znに加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Niから選択された1種類以上をさらに含むことで、犠牲防食として機能、あるいはCuとZnの合成電位を貴にできる。このため、スチールコードの長手方向の端面を特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

【0040】

(13) 前記被膜が、前記端面の20%以上を覆っていても良い。

10

【0041】

被膜が、スチールコード11の長手方向の端面の面積の20%以上を覆っていることで、スチールコードの端面の耐腐食性を特に高めることができる。

【0042】

[本開示の実施形態の詳細]

本開示の一実施形態(以下「本実施形態」と記す)に係るゴム複合体、タイヤ、スチールコードの具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

【0043】

20

[ゴム複合体]

タイヤ等のゴム複合体を含む製品において、スチールコードの端面近傍で腐食が生じる場合があった。係る腐食の発生を抑制するため、本発明の発明者らは、腐食が生じる原因について検討を行った。

【0044】

既述の様に、スチールコードの線材の表面にめっきによる被膜を形成することが従来からなされている。

【0045】

被膜を有するスチールコードを用いてゴム複合体を製造すると、スチールコードの被膜が有する金属成分と、ゴムの成分とが反応し、スチールコードの表面に接着層とも呼ばれる被覆物が形成される。スチールコードの表面に上記被覆物が形成されることで、スチールコードが保護され、耐腐食性が高められると考えられる。

30

【0046】

しかしながら、ゴム複合体を製造する際、ゴム複合体のサイズにあわせてスチールコードを切断する必要がある。このため、ゴム複合体に含まれるスチールコードの端面では線材が露出し、スチールコードの端面には被覆物が形成されない。その結果、従来のゴム複合体では、スチールコードの端面が保護されず、端面で腐食が生じていたものと考えられる。

【0047】

以上の検討結果に基づいて、本発明の発明者らは、スチールコードの端面での腐食を抑制できる、本実施形態のゴム複合体を完成させた。

40

【0048】

本実施形態のゴム複合体の構成例を図1、図2に示す。図1は、本実施形態のゴム複合体10の斜視図であり、図2は、図1のA-A'線での断面図、具体的には、スチールコード11の長手方向の端部の、スチールコード11の中心軸を通る面での断面図を示している。図1、図2中、Y軸方向がスチールコード11の長手方向と平行な方向であり、XZ平面が、スチールコード11の長手方向と垂直な面となる。なお、図1、図2では、X軸方向がゴム複合体10の幅方向になり、X軸方向に沿って複数本のスチールコード11が一列に配列されている。Z軸方向がゴム複合体10の厚さ方向になる。

【0049】

50

図 1 に示すように、本実施形態のゴム複合体 10 は、スチールコード 11 と、スチールコード 11 の表面の少なくとも一部を覆うゴム 12 とを有することができる。そして、図 2 に示すように、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A に被覆物 13 である第 1 被覆物 131 を有することができる。

【0050】

本実施形態のゴム複合体 10 が有するスチールコード 11 の本数は特に限定されず、用途に応じて選択でき、例えば 1 本であってもよく、複数本であっても良い。本実施形態のゴム複合体 10 が複数本のスチールコード 11 を有する場合、該スチールコード 11 の配置は特に限定されないが、例えば図 1 に示すように、複数本のスチールコード 11 の長手方向と垂直な断面である XZ 平面において、一列に配列できる。

10

【0051】

以下に、本実施形態のゴム複合体が有する各部材について説明する。

(1) スチールコード

スチールコード 11 は、図 2 に示すように、線材 111 と、線材 111 の表面を覆う被膜 112 とを有することができる。なお、図 1、図 2 において、スチールコード 11 は 1 本の線で構成された例を示しているが、係る形態に限定されない。例えば、複数本のスチールワイヤを撚り合せたスチールコードであっても良い。スチールコードが複数本のスチールワイヤを撚り合せた構成を有する場合、各スチールワイヤについて、以下に説明する線材 111 と、該線材 111 の表面を覆う被膜 112 を有することが好ましい。

【0052】

20

スチールコード 11 が有する線材 111 は例えば鋼線とすることができ、高炭素鋼線をより好ましく用いることができる。

【0053】

スチールコード 11 は、被膜 112 として、スチールコード 11 の側面 11B 側を覆う第 2 被膜 1122 に加えて、端面 11A 側を覆う第 1 被膜 1121 を有することができる。

【0054】

スチールコード 11 の線材 111 の表面に被膜 112 を設けることで、ゴム複合体 10 とした場合に、スチールコード 11 の表面に被覆物 13 を形成できる。具体的には、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A 側を覆う第 1 被膜 1121 を設けることで、ゴム複合体 10 とした場合に、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A に第 1 被覆物 131 を形成、配置できる。

30

【0055】

また、スチールコード 11 の側面 11B 側を覆う第 2 被膜 1122 を設けることで、ゴム複合体 10 とした場合に、スチールコード 11 の側面 11B 側に、第 2 被覆物 132 を形成、配置できる。

【0056】

第 1 被膜 1121 および第 2 被膜 1122 は、ゴム複合体 10 とする際に、ゴムの成分と反応して、第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を形成できる。このため、第 1 被膜 1121 および第 2 被膜 1122 は、ゴム複合体 10 とした場合にその一部が残っていても良いが、全てが第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 となっても良い。すなわち、ゴム複合体 10 は、第 1 被膜 1121、および第 2 被膜 1122 を有していなくても良い。

40

【0057】

既述の様に、ゴム複合体を作製する際、スチールコードをゴム複合体のサイズにあわせて切断する必要がある。このため、従来のゴム複合体では、スチールコードの長手方向の端面に被膜が設けられていなかった。そして、被覆物は、ゴムの成分と、スチールコードの被膜の成分とが反応して形成され则认为られる。このため、スチールコードの長手方向の端面に被膜がない場合、該端面には被覆物も形成されず、従来のゴム複合体では、スチールコードの長手方向の端面から腐食が生じていた。

【0058】

一方、本実施形態のゴム複合体 10 が有するスチールコード 11 は、長手方向の端面 1

50

１Ａに被膜１１２である第１被膜１１２１を有する。このため、ゴム複合体１０は、スチールコード１１の長手方向の端面に第１被覆物１３１を有することができ、スチールコードの端面１１Ａの耐腐食性を向上することができる。

【００５９】

本実施形態のゴム複合体１０が有するスチールコード１１は、側面１１Ｂに被膜１１２である第２被膜１１２２を有することもできる。このため、ゴム複合体１０は、スチールコード１１の側面に第２被覆物１３２を有することもでき、スチールコードの側面１１Ｂの耐腐食性も向上することができる。

【００６０】

第１被膜１１２１は、ゴム複合体１０を製造するために、スチールコードを所定の長さ  
10  
に切断した後に形成できる。具体的にはスチールコード１１をゴム１２に埋設する前、もしくはスチールコード１１の一部をゴム１２に埋設した後、スチールコード１１の長手方向の端面をゴム１２等で覆う前に形成できる。

【００６１】

第１被膜１１２１を形成する具体的な手段は特に限定されず、所望の組成を有する被膜を形成できる各種手段を用いることができる。第１被膜１１２１は、例えば酸化物および金属から選択された１種類以上を含有できる。このため、第１被膜１１２１は、酸化物や、金属を形成できる各種手段により形成できる。第１被膜１１２１の製造方法としては、例えば金属等の所定の成分を含有する塗布液を塗布する塗布法や、該塗布液にスチールコード１１の端面１１Ａ側を浸漬する浸漬法等が挙げられる。第１被膜１１２１の製造方法  
20  
としては他に、電気めっき法、無電解めっき法、置換めっき法等が挙げられる。電気めっき法としては、筆めっき法等も挙げられる。なお、第１被膜１１２１が複数の成分を含有する場合には、スチールコード１１の長手方向の端面に第１被膜１１２１が有する複数の成分に対応した複数の層を成膜し、必要に応じて熱処理を行うことで、第１被膜１１２１を形成することもできる。第１被膜１１２１を形成する前に、スチールコード１１の端面１１Ａについて、脱脂処理等の表面に付着した物質を除去する前処理を実施することが好ましいが、前処理を行うことなく第１被膜１１２１を形成してもよい。

【００６２】

第２被膜１１２２の形成方法は特に限定されないが、例えばスチールコード１１を製造するための母線の表面に対応する被膜を形成しておき、該母線を伸線することで、線材１  
30  
１１の表面に第２被膜１１２２が形成された状態にできる。すなわち、スチールコード１１の側面１１Ｂ側に配置された第２被膜１１２２は、伸線する前に、母線の表面に形成した被膜に由来する。

【００６３】

上述のように、スチールコード１１の端面１１Ａ側に設けた第１被膜１１２１と、側面１１Ｂ側に設けた第２被膜１１２２とは、別のタイミングで形成するものである。このため、第１被膜１１２１と、第２被膜１１２２とは組成や膜厚が同じであっても良く、異な  
40  
っていても良い。

【００６４】

被膜１１２である第１被膜１１２１および第２被膜１１２２の組成は特に限定されない  
40  
。被膜１１２は、例えばＣｕ（銅）を含有することが好ましい。特に、Ｃｕに加えて、Ｚｎ（亜鉛）をさらに含有することがより好ましい。

【００６５】

また、被膜１１２は、Ｃｕ、Ｚｎに加えて、Ｓｎ（スズ）、Ｃｒ（クロム）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ（ニッケル）から選択された１種類以上をさらに含有することがさらに好ましい。

（２）ゴム

ゴム１２は、ゴムの組成物を成形し、必要に応じて加硫することで製造できる。

【００６６】

ゴムの具体的な組成は本実施形態のゴム複合体の用途や、特性等に応じて選択すること  
50

ができ、特に限定されない。ゴムは、例えばゴム成分と、硫黄と、加硫促進剤とを含むことができる。

【0067】

ゴム成分は、ゴム成分中、例えば天然ゴム（NR：natural rubber）、およびイソプレンゴム（IR：isoprene rubber）から選択された1種類以上を60質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、100質量%含むことさらに好ましい。

【0068】

これは、ゴム成分中の天然ゴム、およびイソプレンゴムから選択された1種類以上のゴムの割合を、60質量%以上とすることで、ゴム複合体の破断強度を高めることができ、好ましいからである。

10

【0069】

天然ゴムや、イソプレンゴムと混用して用いるゴム成分としては、例えばスチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）から選択された1種類以上を挙げることができる。

【0070】

硫黄としては特に限定されないが、例えばゴム工業において加硫剤として一般的に用いられる硫黄を用いることができる。

【0071】

ゴムの硫黄の含有量は特に限定されないが、ゴム成分100質量部に対して例えば5質量部以上8質量部以下とするのが好ましい。

20

【0072】

これは、ゴム成分100質量部に対する、硫黄の割合を5質量部以上とすることで、得られるゴムの架橋密度を高め、特にスチールコードとゴムとの接着力を高めることができるからである。また、ゴム成分100質量部に対する、硫黄の割合を8質量部以下とすることで、硫黄をゴム内に特に均一に分散させることができ、またブルーミングが生じることを抑制できるため、好ましいからである。

【0073】

加硫促進剤についても特に限定されないが、例えばN,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系促進剤が好適に用いられる。また、所望により、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド等のチアゾール系促進剤や、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系促進剤を用いてもよい。

30

【0074】

本実施形態のゴム複合体に用いるゴム組成物は、上述の各成分を、常法により混練りし、熱入れおよび押し出しすることにより製造することができる。

40

【0075】

また、本実施形態のゴム複合体のゴムは、コバルト単体、およびコバルトを含有する化合物から選択された1種類以上を含有することが好ましい。

【0076】

コバルトを含有する化合物としては、有機酸コバルトや、無機酸コバルトを挙げることができる。

【0077】

有機酸コバルトとしては例えば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ロジン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、トール油酸コバルト等が

50



ら選択された１種類以上を好ましく用いることができる。なお、有機酸コバルトは有機酸の一部をホウ酸で置き換えた複合塩でもよい。

【００７８】

無機酸コバルトとしては例えば、塩化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、リン酸コバルト、クロム酸コバルトから選択された１種類以上を好ましく用いることができる。

【００７９】

特に、本実施形態のゴム複合体のゴムは、有機酸コバルトを含有することがより好ましい。これは、有機酸コバルトを含有することで、スチールコードと、ゴムとの初期接着性能を特に向上させることができるからである。なお、初期接着性能とは、ゴム複合体の製造時、例えば加硫を行った直後のスチールコードと、ゴムとの接着性能を意味する。

10

【００８０】

また、本発明の発明者らの検討によれば、コバルトをゴムに添加することで、被覆物中の $\text{Cu}_2\text{S}$ 等の銅化合物の割合を高めることができ、スチールコードとゴムとの接着力を高めることができる。そして、添加するコバルトとして、有機酸コバルトを用いた場合、その傾向が顕著なものとなる。このため、本実施形態のゴム複合体のゴムは、コバルト、特に有機酸コバルトを含有することが好ましく、それにより特に耐久性に優れたゴム複合体とすることができる。

【００８１】

また、ゴムは上記ゴム成分や、硫黄、加硫促進剤、コバルト等以外に任意の成分を含むことができる。ゴムは、例えば補強剤（カーボンブラック、シリカ等）、ワックス、老化防止剤などの周知のゴム用の添加剤を含有することもできる。

20

【００８２】

ゴム１２は、スチールコード１１の表面の少なくとも一部を覆うことができる。スチールコード１１の表面の少なくとも一部をゴム１２で覆うことで、ゴム１２で直接覆われていない部分でも、既述の被膜１１２を設けた部分では、被膜１１２の成分とゴム１２の成分とが反応して被覆物１３を形成でき、耐腐食性を向上できる。

【００８３】

このため、ゴム１２は、例えばスチールコード１１の端面１１Ａの少なくとも一部を覆うこともでき、端面１１Ａの全体を覆うこともできる。また、ゴム１２は、スチールコード１１の側面１１Ｂの少なくとも一部を覆うこともでき、スチールコード１１の側面１１Ｂ全体を覆うこともできる。ゴム１２は、スチールコード１１の表面全体を覆うこともできる。

30

【００８４】

スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを保護し、耐腐食性を特に向上する観点から、ゴム１２は、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの少なくとも一部を覆うことが好ましく、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａ全体を覆うことがより好ましい。

（３）被覆物

（３－１）第１被覆物

既述の様に、本実施形態のゴム複合体１０では、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａに、被覆物１３である第１被覆物１３１を有することができる。

40

【００８５】

図２において、第１被覆物１３１は、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａに沿って、均一な厚さで形成された例を示しているが、図２は模式的に示したものであり、係る形態に限定されない。例えば、第１被覆物１３１は、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの表面に点在するように配置されていても良く、図２に示すように、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａ全体を覆うように、膜状形状を有していても良い。

【００８６】

第１被覆物１３１は、第１被膜１１２１に含まれる成分と、ゴム１２に含まれる成分等とが反応し、形成されると考えられる。このため、第１被覆物１３１の組成は、第１被膜

50

１１２１や、ゴム１２の組成に応じて変化し、特に限定されないが、第１被覆物１３１は、例えばＣｕ（銅）を含むことが好ましい。これは第１被覆物１３１がＣｕを含有することで、スチールコード１１の表面、具体的には長手方向の端面を保護し、耐腐食性を高めることができるからである。

【００８７】

既述の様に、第１被膜１１２１は、Ｃｕに加えて、Ｚｎ（亜鉛）をさらに含むこともできる。また、第１被膜１１２１は、Ｃｕ、Ｚｎに加えて、Ｓｎ（スズ）、Ｃｒ（クロム）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ（ニッケル）から選択された１種類以上をさらに含むこともできる。このため、第１被覆物１３１についても、Ｃｕに加えて、Ｚｎをさらに含むこともできる。また、第１被覆物１３１は、Ｃｕ、Ｚｎに加えて、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｆ

10

【００８８】

第１被膜１１２１が、Ｃｕに加えてＺｎを含む場合、第１被覆物１３１もＣｕに加えてＺｎを含むことができる。ＺｎはＣｕとゴムに含まれる他の元素との反応を促進し、Ｃｕ<sub>2</sub>Ｓ等の銅化合物の生成を促進する。銅化合物はスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを特に保護し、耐腐食性をさらに高められる。また、スチールコード１１とゴム１２とが第１被覆物１３１を介して接着している場合に、銅化合物はスチールコードとゴムとの間の接着力を高め、ゴム複合体の耐久性を高められる。

【００８９】

また、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉは、イオン化傾向がＺｎより大きい。このため、第１被覆物１３１が、Ｃｕ、Ｚｎに加えて、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉから選択された１種類以上をさらに含むことで、犠牲防食として機能、あるいはＣｕとＺｎの合成電位を貴にできる。このため、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

20

【００９０】

ゴム複合体を製造する際、通常加硫が行われる。このため、第１被覆物１３１は、加硫の際に添加されるＳ（硫黄）をさらに含むことがより好ましい。第１被覆物１３１がＳをさらに含有することで、既述のＣｕとＣｕ<sub>2</sub>Ｓ等の銅 - 硫黄化合物を形成し、特にスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを保護し、耐腐食性を特に高めることができる。また、スチールコード１１とゴム１２とが第１被覆物１３１を介して接着している場合に、

30

【００９１】

第１被覆物１３１は、さらに第１被膜１１２１の成分の一部を含有することもできる。第１被膜１１２１は、既述の様に、酸化物および金属から選択された１種類以上を含有することができる。このため、第１被覆物１３１は、第１被膜１１２１に由来する、酸化物および金属から選択された１種類以上を含有することもできる。第１被覆物１３１が、酸化物および金属から選択された１種類以上を含有することで、第１被膜１１２１との密着性が特に高くなる。このため、スチールコード１１の耐腐食性を特に高め、スチールコード１１とゴム１２とが接着している箇所では、スチールコード１１と、ゴム１２との接着力を高めることもできる。

40

【００９２】

既述のように、本実施形態のゴム複合体１０において、ゴム１２はスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの少なくとも一部を覆うことが好ましく、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａ全体を覆うことがより好ましい。

【００９３】

ゴム複合体１０の製造時、上述のようにゴム１２をスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの少なくとも一部を覆うように配置することで、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａが、第１被覆物１３１を介してゴム１２と接着した状態にできる。すなわち、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａ側に、ゴム複合体１０の外表面側からゴム

50

１２、第１被覆物１３１、スチールコード１１がその順に配置され、ゴム１２、第１被覆物１３１、スチールコード１１の各部材間が接着した状態にできる。

【００９４】

上記のように、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａが、第１被覆物１３１を介してゴム１２と接着することで、第１被覆物１３１に加えてゴム１２によりスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを保護できる。このため、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの耐腐食性を高められる。

【００９５】

また、ゴム複合体１０をタイヤ等に適用した場合、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａとゴム１２との境目近傍に大きな力が加わり易い。しかし、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａが、第１被覆物１３１を介してゴム１２と接着していることで、ゴム１２、第１被覆物１３１、スチールコード１１が一体となって加えられた力を支持できる。このため、ゴム複合体１０が破損することを特に抑制し、耐久性を高められる。

【００９６】

さらに、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａと、第１被覆物１３１と、ゴム１２と、が接着することで、上記部材間に水等の異物が侵入することを特に防止できる。このため、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａにまで水等の異物が侵入することを抑制し、耐腐食性を特に高められる。

【００９７】

ただし、例えばゴム複合体１０を長期間に渡って使用すると、ゴム１２の成分と、第１被膜１１２１の成分との反応が進行して、第１被覆物１３１やその周辺の状態が変化する場合がある。また、ゴム１２とスチールコード１１との間に繰り返し力が加えられ、両部材間に隙間等が生じる場合がある。このため、ゴム複合体１０を長期間に渡って使用すると、ゴム１２とスチールコード１１との間の接着力が低下する場合がある。

【００９８】

しかし、ゴム１２とスチールコード１１との間の接着力が低下した場合でも、ゴム複合体１０では、スチールコード１１の端面１１Ａに第１被覆物１３１が配置されているため、スチールコード１１の端面１１Ａを保護し、耐腐食性を向上する効果は有する。

【００９９】

このため、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａは、第１被覆物１３１を介してゴム１２と接着している形態に限定されず、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａは、第１被覆物を介してゴムにより覆われている形態とすることができる。

【０１００】

スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａが、第１被覆物を介してゴム１２により覆われていることで、第１被覆物１３１に加えてゴム１２によりスチールコード１１の長手方向の端面１１Ａを保護できる。このため、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの耐腐食性を高められる。さらに、ゴム複合体１０が破損することを抑制し、ゴム複合体１０の耐久性を高めることができる。

【０１０１】

上記スチールコードの長手方向の端面１１Ａが第１被覆物１３１を介してゴム１２により覆われているとは、既述の接着している場合と以下の２つの形態を含む。第１の形態としては、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａにおいて、ゴム複合体１０の外表面側から、ゴム１２、第１被覆物１３１、スチールコード１１がその順に配置され、各部材同士が接触している形態である。ここでいう各部材同士が接触しているとは、各部材間は接着力がないが、隙間なく接している状態を意味する。第２の形態としては、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａにおいて、ゴム複合体１０の外表面側から、ゴム１２、第１被覆物１３１、スチールコード１１がその順に配置され、各部材の間の少なくとも一部に隙間を含む形態である。

【０１０２】

なお、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａが、第１被覆物１３１を介してゴム

10

20

30

40

50

に覆われているいずれ態様の場合でも、スチールコード 1 1 の、第 1 被覆物 1 3 1 と対向する面には、第 1 被膜 1 1 2 1 が配置されていても良い。

【 0 1 0 3 】

既述の様に、従来のゴム複合体では、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A 側には、被膜 1 1 2 である第 1 被膜 1 1 2 1 が形成されていなかったため、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A には、第 1 被覆物 1 3 1 も配置されていなかった。このため、第 1 被覆物 1 3 1 は、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A に少しでも配置されていれば、従来と比較して耐腐食性を高めることができ、第 1 被覆物 1 3 1 が配置されている程度は特に限定されない。しかしながら、第 1 被覆物 1 3 1 が、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A の面積の 2 0 % 以上を覆っていることが好ましく、4 0 % 以上覆っていることがより好ましい。第 1 被覆物 1 3 1 が、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A の面積の 2 0 % 以上を覆っていることで、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の耐腐食性を特に高めることができるため、好ましい。

10

【 0 1 0 4 】

第 1 被覆物 1 3 1 は、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A 全体を覆うこともできるため、第 1 被覆物 1 3 1 は、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の面積の 1 0 0 % 以下覆うことができる。

【 0 1 0 5 】

第 1 被覆物 1 3 1 がスチールコード 1 1 の端面 1 1 A を覆っている面積の割合を測定する方法は特に限定されない。例えば、ゴム複合体 1 0 の、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A 側に配置されているゴム 1 2 の一部である端面側ゴム 1 2 1 を剥離すると、図 3 に示したように、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A 側が露出する。このため、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A のうち、例えば第 1 被膜 1 1 2 1 等のスチールコード 1 1 が露出した領域を除いた、ゴム 1 2 が占める面積の割合を算出できる。なお、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A に残ったゴム 1 2 は、第 1 被覆物 1 3 1 が形成されていた箇所に対応するため、上述のようにゴム 1 2 が占める面積の割合により、第 1 被覆物 1 3 1 がスチールコード 1 1 の端面 1 1 A を覆っている面積の割合を算出できる。

20

【 0 1 0 6 】

また、端面側ゴム 1 2 1 を剥離した際に、端面側ゴム 1 2 1 と、剥離後に露出したスチールコードの端面 1 1 A 側とのいずれかの元素分布マッピングを行い、第 1 被覆物 1 3 1 がスチールコード 1 1 の端面 1 1 A を覆っている面積の割合を測定してもよい。なお、スチールコードの端面 1 1 A 側にゴムが残っている場合にはスチールコードの端面 1 1 A 側を、スチールコードの端面 1 1 A 側にゴムが残っていない場合には端面側ゴム 1 2 1 の側を元素分布マッピングできる。

30

【 0 1 0 7 】

上記元素分布マッピングを行った際に、第 1 被膜 1 1 2 1 の成分と、ゴムの成分との両方、例えば Cu と S とが分布している領域が、第 1 被覆物 1 3 1 が形成されている領域となる。このため、元素分布マッピングの結果から、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A のうち、上記第 1 被覆物 1 3 1 が形成されている領域の面積の割合を求めることで、第 1 被覆物 1 3 1 がスチールコード 1 1 の端面 1 1 A を覆っている面積の割合を算出できる。

40

【 0 1 0 8 】

なお、元素分布マッピングを行う手段は特に限定されず、SEM - EDX ( Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ) 等を用いることができる。端面側ゴムについて元素マッピングを行う場合には、被測定物が絶縁体であることから、例えば低加速電圧 SEM と、EDX とを用いることができる。

( 3 - 2 ) 第 2 被覆物

ゴム複合体 1 0 は、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B 側にも、被覆物 1 3 である第 2 被覆物 1 3 2 を有することができる。第 2 被覆物 1 3 2 は、第 2 被膜 1 1 2 2 に含まれる成分と、ゴム 1 2 に含まれる成分等とが反応し、形成され则认为られる。このため、第 2

50

被覆物 1 3 2 の組成は、第 2 被膜 1 1 2 2 や、ゴム 1 2 の組成に応じて変化し、特に限定されないが、第 2 被覆物 1 3 2 は、例えば Cu (銅) を含むことが好ましい。これは第 2 被覆物 1 3 2 が Cu を含有することで、スチールコード 1 1 の表面、具体的には側面を保護し、耐腐食性を高めることができるからである。

【0109】

また、既述の様に、第 2 被膜 1 1 2 2 は、Cu に加えて、Zn (亜鉛) をさらに含むこともできる。このため、第 2 被覆物 1 3 2 についても、Cu に加えて、Zn をさらに含むこともできる。Zn は Cu とゴムに含まれる他の元素との反応を促進し、Cu<sub>2</sub>S 等の銅化合物の生成を促進する。銅化合物はスチールコード 1 1 の側面 1 1 B を特に保護し、耐腐食性をさらに高められる。また、スチールコード 1 1 とゴム 1 2 とが第 2 被覆物 1 3 2 を介して接着している場合に、銅化合物はスチールコードとゴムとの間の接着力を高め、ゴム複合体の耐久性を高められる。

10

【0110】

第 2 被膜 1 1 2 2 は、Cu、Zn に加えて、Sn (スズ)、Cr (クロム)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル) から選択された 1 種類以上をさらに含むこともできる。このため、第 2 被覆物 1 3 2 は、Cu、Zn に加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Ni から選択された 1 種類以上をさらに含むこともできる。Sn、Cr、Fe、Co、Ni は、イオン化傾向が Zn より大きい。このため、第 2 被覆物 1 3 2 が、Cu、Zn に加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Ni から選択された 1 種類以上をさらに含むことで、犠牲防食として機能、あるいは Cu と Zn の合成電位を貴にできる。このため、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B を特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

20

【0111】

第 2 被覆物 1 3 2 についても、加硫の際に添加される S (硫黄) をさらに含むことがより好ましい。第 2 被覆物 1 3 2 が S をさらに含有することで、既述の Cu と Cu<sub>2</sub>S 等の銅 - 硫黄化合物を形成できる。銅 - 硫黄化合物は、スチールコード 1 1 とゴム 1 2 とが第 2 被覆物 1 3 2 を介して接着している場合に、スチールコード 1 1 とゴムとの間の接着力を高め、ゴム複合体の耐久性を特に高めることができる。

【0112】

既述のように、本実施形態のゴム複合体 1 0 において、ゴム 1 2 はスチールコード 1 1 の側面 1 1 B の少なくとも一部を覆うことが好ましく、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B 全体を覆うことがより好ましい。

30

【0113】

ゴム複合体 1 0 の製造時、上述のようにゴム 1 2 をスチールコード 1 1 の側面 1 1 B の少なくとも一部を覆うように配置することで、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B が、第 2 被覆物 1 3 2 を介してゴム 1 2 と接着した状態にできる。すなわち、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B 側に、ゴム複合体 1 0 の外表面側からゴム 1 2、第 2 被覆物 1 3 2、スチールコード 1 1 がその順に配置され、ゴム 1 2、第 2 被覆物 1 3 2、スチールコード 1 1 の各部材間が接着した状態にできる。

【0114】

上記のように、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B が、第 2 被覆物 1 3 2 を介してゴム 1 2 と接着することで、第 2 被覆物 1 3 2 に加えて、ゴム 1 2 によりスチールコード 1 1 の側面 1 1 B を保護できる。このため、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B の耐腐食性を高められる。

40

【0115】

また、ゴム複合体 1 0 をタイヤ等に適用した場合、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B とゴム 1 2 との境目近傍に大きな力が加わり易い。しかし、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B が、第 2 被覆物 1 3 2 を介してゴム 1 2 と接着していることで、ゴム 1 2、第 2 被覆物 1 3 2、スチールコード 1 1 が一体となって加えられた力を支持できる。このため、ゴム複合体 1 0 が破損することを特に抑制し、耐久性を高められる。

【0116】

50

さらに、スチールコード 11 の側面 11 B と、第 2 被覆物 132 と、ゴム 12 とが接着することで、上記部材間に水等の異物が侵入することを特に防止できる。このため、スチールコード 11 の側面 11 B にまで水等の異物が侵入することを抑制し、耐腐食性を高められる。

【0117】

ただし、例えばゴム複合体 10 を長期間に渡って使用すると、ゴム 12 の成分と、第 2 被膜 1122 の成分との反応が進行して、第 2 被覆物 132 やその周辺の状態が変化する場合がある。また、ゴム 12 とスチールコード 11 との間に繰り返し力が加えられ、両部材間に隙間等が生じる場合がある。このため、ゴム複合体 10 を長期間に渡って使用すると、ゴム 12 とスチールコード 11 との間の接着力が低下する場合がある。

10

【0118】

しかし、ゴム 12 とスチールコード 11 との間の接着力が低下した場合でも、ゴム複合体 10 では、スチールコード 11 の側面 11 B に第 2 被覆物 132 が配置されているため、スチールコード 11 の側面 11 B を保護し、耐腐食性を向上する効果は有する。

【0119】

このため、スチールコード 11 の側面 11 B は、第 2 被覆物 132 を介してゴム 12 と接着している形態に限定されず、スチールコード 11 の側面 11 B は、第 2 被覆物を介してゴムにより覆われている形態とすることができる。

【0120】

スチールコード 11 の側面 11 B が、第 2 被覆物を介してゴム 12 により覆われていることで、第 2 被覆物 132 に加えてゴム 12 によりスチールコード 11 の側面 11 B を保護できる。このため、スチールコード 11 の側面 11 B の耐腐食性を高められる。さらに、ゴム複合体 10 が破損することを抑制し、ゴム複合体 10 の耐久性を高めることができる。

20

【0121】

上記スチールコードの側面 11 B が第 2 被覆物を介してゴムにより覆われているとは、既述の接着している場合と、以下の 2 つの形態を含む。第 1 の形態としては、スチールコード 11 の側面 11 B において、ゴム複合体 10 の外表面側から、ゴム 12、第 2 被覆物 132、スチールコード 11 がその順に配置され、各部材同士が接触している形態である。ここでいう各部材同士が接触しているとは、各部材間は接着力がないが、隙間なく接している状態を意味する。第 2 の形態としては、スチールコード 11 の側面 11 B において、ゴム複合体 10 の外表面側から、ゴム 12、第 2 被覆物 132、スチールコード 11 がその順に配置され、各部材の間の少なくとも一部に隙間を含む形態である。

30

【0122】

なお、スチールコード 11 の側面 11 B が、第 2 被覆物 132 を介してゴムに覆われているいずれ態様の場合でも、スチールコード 11 の、第 2 被覆物 132 と対向する面には、第 2 被膜 1122 が配置されていても良い。

〔タイヤ〕

次に、本実施形態におけるタイヤについて図 4 に基づき説明する。

【0123】

本実施形態のタイヤは、既述のゴム複合体を含むことができる。

40

【0124】

図 4 は、本実施形態に係るタイヤ 40 の周方向と垂直な面での断面図を示している。図 4 では C L (センターライン) よりも左側部分のみを示しているが、C L を対称軸として、C L の右側にも連続して同様の構造を有している。

【0125】

図 4 に示すように、タイヤ 40 は、トレッド部 41 と、サイドウォール部 42 と、ビード部 43 とを備えている。

【0126】

トレッド部 41 は、路面と接する部位である。ビード部 43 は、トレッド部 41 よりタ

50

イヤ４０の内径側に設けられている。ビード部４３は、車両のホイールのリムに接する部位である。サイドウォール部４２は、トレッド部４１とビード部４３とを接続している。トレッド部４１が路面から衝撃を受けると、サイドウォール部４２が弾性変形し、衝撃を吸収する。

【０１２７】

タイヤ４０は、インナーライナー４４と、カーカス４５と、ベルト層４６と、ビードワイヤー４７とを備えている。

【０１２８】

インナーライナー４４は、ゴムで構成されており、タイヤ４０とホイールとの間の空間を密閉する。

【０１２９】

カーカス４５は、タイヤ４０の骨格を形成している。カーカス４５はポリエステル、ナイロン、レーヨンなどの有機繊維あるいはスチールコードと、ゴムと、により構成されている。カーカス４５に既述のゴム複合体を用いることもできる。

【０１３０】

ビードワイヤー４７は、ビード部４３に設けられている。ビードワイヤー４７は、カーカス４５に作用する引っ張り力を受け止める。

【０１３１】

ベルト層４６は、カーカス４５を締め付けて、トレッド部４１の剛性を高めている。図４に示した例では、タイヤ４０は２層のベルト層４６を有している。

【０１３２】

２層のベルト層４６は、タイヤ４０の径方向に重ねあわせることができ、既述のゴム複合体を用いることができる。

【０１３３】

本実施形態のタイヤは、既述のゴム複合体を含んでいる。このため、スチールコードの長手方向の端面での腐食を抑制し、耐久性を高めることができる。

[ スチールコード ]

本実施形態のスチールコードは、ゴム複合体で説明したスチールコード１１と同様の構成を有することができる。このため、重複する説明は一部省略する。

【０１３４】

図５に本実施形態のスチールコードの中心軸を通る面での断面図を模式的に示す。図５中、Ｙ軸方向がスチールコード１１の長手方向と平行な方向であり、ＸＺ平面が、スチールコード１１の長手方向と垂直な面となる。

【０１３５】

図５に示すように本実施形態のスチールコード１１は、線材１１１と、線材１１１の表面を覆う被膜１１２とを有することができる。図５において、スチールコード１１は１本の線で構成された単線のスチールコードの例を示しているが、既述のように係る形態に限定されない。例えば、複数本のスチールワイヤを撚り合せたスチールコードであっても良い。スチールコードが複数本のスチールワイヤを撚り合せた構成を有する場合、各スチールワイヤについて、以下に説明する線材１１１と、該線材１１１の表面を覆う被膜１１２を有することが好ましい。

【０１３６】

スチールコード１１が有する線材１１１は例えば鋼線とすることができ、高炭素鋼線をより好ましく用いることができる。

【０１３７】

スチールコード１１は、被膜１１２として、スチールコード１１の長手方向の端面を覆う第１被膜１１２１を有することができる。第１被膜１１２１は、スチールコード１１の長手方向の端面１１Ａの表面全体を覆ってもよく、端面１１Ａの一部を覆っていても良い。

【０１３８】

また、スチールコード１１は、被膜１１２として、スチールコード１１の側面１１Ｂ側

10

20

30

40

50

を覆う第2被膜1122を有することができる。第2被膜1122は、スチールコード11の側面11Bの表面全体を覆ってもよく、側面11Bの一部を覆っていても良い。

【0139】

スチールコード11の線材111の表面に被膜112を設けることで、線材111のみの場合と比較して、スチールコード11の耐腐食性を高めることができる。

【0140】

スチールコードを用いてゴム複合体等を製造する際に、要求されるサイズ等にあわせて切断する必要がある。このため、従来のスチールコードでは、長手方向の端面に被膜が設けられていなかった。そして、スチールコードの長手方向の端面に被膜がない場合、スチールコードの長手方向の端面から腐食が生じていた。

【0141】

これに対して、本実施形態のスチールコード11は、長手方向の端面11A側を覆う第1被膜1121を有することで、特に耐腐食性を向上できる。

【0142】

また、本実施形態のスチールコード11は、側面11B側を覆う第2被膜1122を有することで、側面11Bも保護し、耐腐食性を向上できる。

【0143】

第1被膜1121は、ゴム複合体10を製造するために、スチールコードを所定の長さに切断した後形成できる。具体的にはスチールコード11を切断後に形成できる。

【0144】

第1被膜1121を形成する具体的な手段は特に限定されず、所望の組成を有する被膜を形成できる各種手段を用いることができる。第1被膜1121は、例えば酸化物および金属から選択された1種類以上を含有できる。このため、第1被膜1121は、酸化物や、金属を形成できる各種手段により形成できる。第1被膜1121の製造方法については既に説明したため、ここでは説明を省略する。

【0145】

第2被膜1122の形成方法は特に限定されないが、例えばスチールコード11を製造するための母線の表面に対応する被膜を形成しておき、該母線を伸線することで、線材111の表面に第2被膜1122が形成された状態にできる。すなわち、スチールコード11の側面11B側に配置された第2被膜1122は、伸線する前に、母線の表面に形成した被膜に由来する。

【0146】

スチールコード11の端面11A側に設けた第1被膜1121と、側面11B側に設けた第2被膜1122とは、別のタイミングで形成するものである。このため、第1被膜1121と、第2被膜1122とは組成や膜厚が同じであっても良く、異なっても良い。

【0147】

被膜112である第1被膜1121および第2被膜1122の組成は特に限定されない。第1被膜1121は、例えばCu(銅)を含むことが好ましい。これは第1被膜1121がCuを含むことで、スチールコード11の端面を保護し、耐腐食性を高めることができるからである。

【0148】

第1被膜1121は、Cuに加えて、Zn(亜鉛)をさらに含むことがより好ましい。

【0149】

Znは、イオン化傾向がCuより大きい。このため、第2被膜1122が、Cuに加えて、Znをさらに含むことで、犠牲防食として機能できる。このため、スチールコード11の長手方向の端面11Aを特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

【0150】

また、第2被膜1122は、Cu、Znに加えて、Sn(スズ)、Cr(クロム)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)から選択された1種類以上をさらに含むことがさらに好ましい。

10

20

30

40

50



## 【0151】

Sn、Cr、Fe、Co、Niは、イオン化傾向がZnより大きい。このため、第2被膜1122が、Cu、Znに加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Niから選択された1種類以上をさらに含むことで、犠牲防食として機能、あるいはCuとZnの合成電位を貴にできる。このため、スチールコード11の長手方向の端面11Aを特に保護し、耐腐食性をさらに高めることができる。

## 【0152】

第2被膜1122についても、第1被膜1121の場合と同様の材料を好適に用いることができる。すなわち、第2被膜1122は、Cuを含むことが好ましい。また、第2被膜1122は、Cuに加えて、Znをさらに含むことがより好ましい。第2被膜1122は、Cu、Znに加えて、Sn、Cr、Fe、Co、Niから選択された1種類以上をさらに含むことがさらに好ましい。理由については、第1被膜1121の場合と同様であるので、説明を省略する。

10

## 【0153】

従来のスチールコードでは、スチールコード11の端面11A側には、被膜112である第1被膜1121が形成されていなかった。このため、第1被膜1121は、スチールコード11の端面11Aに少しでも配置されていれば、従来と比較して耐腐食性を高めることができ、第1被膜1121が配置されている程度は特に限定されない。しかしながら、第1被膜1121が、スチールコード11の長手方向の端面11Aの面積の20%以上を覆っていることが好ましく、40%以上覆っていることがより好ましい。第1被膜1121が、スチールコード11の長手方向の端面11Aの面積の20%以上を覆っていることで、スチールコード11の端面11Aの耐腐食性を特に高めることができるため、好ましい。

20

## 【0154】

第1被膜1121は、スチールコード11の端面11A全体を覆うこともできるため、第1被膜1121は、スチールコード11の端面11Aの面積の100%以下覆うことができる。

## 【0155】

第1被膜1121がスチールコード11の端面11Aを覆っている面積の割合を測定する方法は特に限定されない。既述の第1被覆物の場合と同様にして評価できる。

30

## 【0156】

すなわち、例えば、まず評価を行うスチールコード11を用いてゴム複合体10とする。得られたゴム複合体10の、スチールコード11の端面11A側に配置されたゴム12の一部である端面側ゴム121を剥離すると、図3に示すように、スチールコード11の端面11A側が露出する。このため、スチールコード11の端面11Aのうち、例えば第1被膜1121や、スチールコード11が露出した領域を除いた、ゴム12が占める面積の割合を算出できる。なお、スチールコード11の端面11Aに残ったゴム12は、少なくとも第1被膜1121が形成されていた箇所に対応する。このため、上述のようにゴム12が占める面積の割合により、少なくとも第1被膜1121がスチールコード11の端面11Aを覆っている面積の割合を算出できる。

40

## 【0157】

ただし、第1被膜1121が形成されていた箇所でもゴムの一部が剥離する場合がある。このため、第1被膜1121が、スチールコード11の長手方向の端面11Aを覆っている面積割合は、上記手法により算出された面積割合以上になる。

## 【0158】

また、スチールコード11の端面11Aの元素分布マッピングを行い、第1被膜1121がスチールコード11の端面11Aを覆っている面積の割合を算出することもできる。

## 【0159】

具体的にはスチールコード11の端面の元素分布マッピングを行った場合、第1被膜1121の成分が分布している領域が、第1被膜1121が形成されている領域となる。こ

50

のため、元素分布マッピングの結果から、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A のうち、上記第 1 被膜 1 1 2 1 が形成されている領域の面積の割合を求めることで、第 1 被膜 1 1 2 1 がスチールコード 1 1 の端面 1 1 A を覆っている面積の割合を算出できる。

【0160】

なお、元素分布マッピングを行う手段は特に限定されず、SEM-EDX等を用いることができる。

【0161】

第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さは特に限定されないが、平均厚さが 5 nm 以上 2  $\mu$ m 以下であることが好ましく、0.1  $\mu$ m 以上 1.5  $\mu$ m 以下であることがより好ましい。

【0162】

第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを 5 nm 以上とすることで端面の耐腐食性を特に高めることができるからである。また、ゴム複合体とした場合に、十分な厚さの第 1 被覆物 1 3 1 を形成し、端面の耐腐食性を高められるからである。

【0163】

第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを 2  $\mu$ m 以下とすることで、スチールコード製造時の生産性を高められる。また、ゴム複合体に適用する場合、第 1 被膜 1 1 2 1 を過度に厚くすると、第 1 被覆物 1 3 1 がポーラスとなり、端面 1 1 A の耐腐食性を向上させる効果が抑制される恐れがあるからである。

【0164】

第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さの求め方は特に限定されないが、例えば蛍光エックス線膜厚計を用いて測定を行うことができる。測定は、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の中心と、中心を通る線分上の 2 つの測定点との合計 3 点で行い、その平均値を該第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さとすることができる。

【0165】

上記スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の中心を通る線分とは、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径となる線分である。ここで、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径を D とする。この場合、上記 2 つの測定点は、端面 1 1 A において第 1 被膜 1 1 2 1 上を通るように任意に引いた、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径となる線分上の、中心から 0.25 D の距離にある 2 つの点になる。

【0166】

以上、実施形態について詳述したが、特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲に記載された範囲内において、種々の変形及び変更が可能である。

【実施例】

【0167】

以下に具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(評価方法)

まず、以下の実験例において作製したゴム複合体の評価方法について説明する。

(1) ゴム複合体の耐腐食性の評価

以下の各実験例で作製したゴム複合体 1 0 について、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A 側の端面側ゴム 1 2 1 を剥離した際に、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A のうち、ゴム 1 2 が占める面積の割合で、耐腐食性の評価を行った。

【0168】

評価に当たっては、端面側ゴム 1 2 1 を剥離した後のスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 側の画像において、目視でゴム 1 2 が残っている部分と、第 1 被膜 1 1 2 1 やスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A が露出している部分との間に境界線を引いた。また、端面 1 1 A の輪郭線も合わせて引いた。係る境界線、および端面 1 1 A の輪郭線はゴム 1 2 が残っている部分を囲む線となる。そして、境界線、および端面 1 1 A の輪郭線で囲まれたゴム 1 2 が残っている部分とそれ以外の部分とを二値化処理により分けし、ゴム 1 2 が残っている部分の面積を算出した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 9 】

そして、ゴム複合体のうちの任意の 1 本のスチールコードの長手方向の 1 つの端面における、ゴム 1 2 が占める面積の割合を求めた。

## 【 0 1 7 0 】

スチールコードの長手方向の端面のうち、ゴム 1 2 の面積の割合が 8 0 % 以上の場合には A、6 0 % 以上 8 0 % 未満の場合には B、2 0 % 以上 6 0 % 未満の場合には C、2 0 % 未満の場合には D と評価した。

## 【 0 1 7 1 】

以下の各実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 1 0 では、評価用にゴム複合体を 2 個ずつ製造している。そして、1 個のゴム複合体は製造直後に上記耐腐食性の評価を行った（初期評価）  
もう 1 個のゴム複合体については、湿熱試験に供した後、上記耐腐食性の評価を行った。湿熱試験は温度が 8 0 、相対湿度が 9 5 % の環境下に 1 5 0 時間、ゴム複合体を置く試験になる（湿熱評価）。

10

## 【 0 1 7 2 】

上記初期評価、および湿熱評価は、いずれも A が最もよく、B、C、D の順に評価が悪くなることを意味する。

## 【 0 1 7 3 】

ゴムを剥離した際に、スチールコードの端面に残ったゴムは被覆物が形成されている箇所に対応する。このため、湿熱試験を実施した後に評価を行った湿熱評価が高いほど、湿熱試験後も継続してスチールコードの端面が安定した被覆物により保護されているといえ、スチールコードの端面の腐食を抑制したゴム複合体といえる。

20

## 【 0 1 7 4 】

ただし、表 1 に示した様に、湿熱評価と初期評価とは相関を有しており、初期評価が優れる場合には、スチールコードの端面の腐食を抑制したゴム複合体といえる。そこで、実験例 2 以降は初期評価のみを実施した。

## 【 0 1 7 5 】

なお、初期評価において、ゴムを剥離した際に、スチールコードの端面に残ったゴムの部分は少なくとも第 1 被膜 1 1 2 1 が形成されていた箇所にも対応する。このため、初期評価の結果は、スチールコードの長手方向の端面のうち、少なくとも第 1 被膜 1 1 2 1 が形成されている部分の面積の割合ということもできる。

30

## ( 2 ) スチールコードの耐腐食性の評価

電気化学測定 ( L S V : リニアスイープボルタンメトリ ) を用いて評価した。具体的には、評価サンプルを pH 1 の硫酸水溶液に浸漬し、0 V ( 参照極 : A g / A g C l 、対極 : P t ) で流れる電流を観測した。

## 【 0 1 7 6 】

評価サンプルは、端部の影響が確認しやすい様に、同じ条件で作製したスチールコードを 3 0 本束ね、第 1 被膜が形成された端面から 1 0 m m を、上記硫酸水溶液に浸漬し、上記電流の測定を行った。

## 【 0 1 7 7 】

上記測定方法で、以下の実験例 1 - 1 の「 ( スチールコードの準備 ) 」で作製した端面にめっき被膜を形成する前のスチールコードについて測定した電流値、すなわち腐食電流は、1 0 m A / c m <sup>2</sup> であった。

40

## 【 0 1 7 8 】

このため、測定した電流値が 1 0 m A / c m <sup>2</sup> 未満の場合には耐腐食性に優れていることを意味し、電流値が 1 0 m A / c m <sup>2</sup> 以上の場合には、耐腐食性に劣ることを意味する。

## 【 0 1 7 9 】

## ( 実験例 )

以下、実験条件について説明する。

## [ 実験例 1 ]

以下の手順によりゴム複合体、スチールコードを作製し、耐腐食性の評価を行った。実

50

験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 9 が実施例であり、実験例 1 - 10 が比較例となる。

( 実験例 1 - 1 )

( スチールコードの準備 )

鋼製のフィラメントの表面に銅層、及び亜鉛層をめっきにより形成した。なお、銅層は、めっき液としてピロリン酸銅を用い、電流密度を  $22 \text{ A / dm}^2$ 、処理時間を 14 秒として成膜した。また、亜鉛層は、めっき液として硫酸亜鉛を用い、電流密度を  $20 \text{ A / dm}^2$ 、処理時間を 7 秒として成膜した。

【 0 1 8 0 】

その後、大気雰囲気下で、 $600^\circ\text{C}$  で、9 秒間加熱することで熱処理を行い、金属成分を拡散させ、めっき被膜を形成した。

【 0 1 8 1 】

得られためっき被膜を形成したフィラメントについて伸線加工を行うことで、コード径を 1 mm とした。

【 0 1 8 2 】

次いで、伸線加工したスチールコードを、製造するゴム複合体のサイズに合うように、長手方向の複数箇所 で 切断した。得られたスチールコードは、上記フィラメントのめっき被膜に由来する、側面 11B 側を覆う第 2 被膜 1122 を有している。第 2 被膜 1122 について、SEM-EDX で分析したところ、Cu と Zn を含むことを確認できた。

【 0 1 8 3 】

得られたスチールコードの一部は以下のゴム複合体の製造に供し、残部は後述するスチールコードの製造に供した。

( ゴム組成物の準備 )

ゴム成分と、添加剤とを含むゴム組成物を用意した。ゴム組成物は、ゴム成分として天然ゴムを 100 質量部含む。そして、ゴム組成物は添加剤として、ゴム成分 100 質量部に対して、カーボンブラックを 60 質量部、硫黄を 6 質量部、加硫促進剤を 1 質量部、酸化亜鉛を 10 質量部、有機酸コバルトとしてステアリン酸コバルトを 1 質量部の割合で含有する。

( ゴム複合体の製造 )

上記スチールコードと、ゴム組成物とを用いて図 1、図 2 に示すゴム複合体 10 を製造した。

【 0 1 8 4 】

スチールコード 11 は、互いに長手方向が平行になるように配置し、ゴム組成物でスチールコード 11 の側面 11B を覆いゴム複合体の前駆体を作製した。この際、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A はゴム組成物で覆わずに露出させておいた。

【 0 1 8 5 】

ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A 側に、厚さが  $15 \mu\text{m}$  の樹脂マスクを配置し、ゴム組成物を保護した。樹脂マスクは、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A に対応する位置に開口部を有しており、該端面 11A は樹脂マスクで覆われずに露出している。

【 0 1 8 6 】

次いで、露出した、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A について、前処理を行った。

【 0 1 8 7 】

前処理は、20 質量% 硫酸による電解脱脂、水洗、10 質量% 水酸化ナトリウム水溶液による電解脱脂、水洗、1 質量% 硫酸への浸漬、水洗を順に行うことで実施した。20 質量% 硫酸による電解脱脂は、液温  $45^\circ\text{C}$  で、電流密度を  $10 \text{ A / dm}^2$  として、1 秒間行った。10 質量% 水酸化ナトリウムによる電解脱脂は、液温  $40^\circ\text{C}$  で、電流密度を  $10 \text{ A / dm}^2$  として 1 秒間行った。1 質量% 硫酸への浸漬は、液温  $35^\circ\text{C}$  で、1 秒間行った。

【 0 1 8 8 】

そして、スチールコード 11 の長手方向の端面 11A に塗布法により第 1 被膜 1121

10

20

30

40

50

を形成した。具体的には、石原ケミカル株式会社製の導電性銅ナノインク（型番 G O - 0 1 ）を、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に塗布し、乾燥することで厚さが  $0.15\text{ }\mu\text{m}$  の第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。

【 0 1 8 9 】

なお、ゴム複合体に含まれる全てのスチールコード 1 1 の長手方向の両側の端面 1 1 A に同じ条件で上記第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。また、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 1 9 0 】

第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さは、蛍光 X 線膜厚計を用いて行った。厚さの測定は、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の中心と、中心を通る線分上の 2 つの測定点との合計 3 点で行い、その平均値を該第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さとした。

【 0 1 9 1 】

上記スチールコード 1 1 の端面 1 1 A の中心を通る線分とは、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径となる線分である。そして、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径を D とした場合に、上記 2 つの測定点は、端面 1 1 A において第 1 被膜 1 1 2 1 上を通るように任意に引いた、端面 1 1 A の輪郭線である円の直径となる線分上の、中心から  $0.25D$  の距離にある 2 つの点である。以下の他の実験例でも同様に第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さの測定を行った。

【 0 1 9 2 】

上記導電性銅ナノインクを塗布、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 側にもゴム組成物を配置した。

【 0 1 9 3 】

その後、180、10 分間の条件で加硫し、ゴム複合体 1 0 を得た。得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には Cu、Zn、および S を含む第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。

【 0 1 9 4 】

第 1 被覆物 1 3 1 が Cu、S を含有すること、および第 2 被覆物 1 3 2 が Cu、Zn、S を含むことは、SEM - EDX により分析することで確認した。以下の実験例 1 - 2 ~ 実験例 1 - 10 においても同様に分析を行い、含有する成分を特定した。なお、以下の他の実験例でも、第 2 被覆物 1 3 2 は Cu、Zn、S を含むため、説明を省略している。また、以下の実験例 1 - 2 ~ 実験例 1 - 9、実験例 2、実験例 3 でも第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 は共に少なくとも Cu と S とを含んでおり、銅 - 硫黄化合物を含有するものといえる。

【 0 1 9 5 】

得られたゴム複合体 1 0 を用いて、上記ゴム複合体の耐腐食性の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 6 】

評価結果に示すように、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 側について耐腐食性の評価を行うために端面側ゴム 1 2 1 を剥離するとゴム 1 2 が残ることが確認できた。このため、上述のように、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A は、第 1 被覆物 1 3 1 を介してゴム 1 2 と接着しているといえる。同様にスチールコード 1 1 の側面 1 1 B 側についてもゴムを剥離すると、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B にゴム 1 2 が残ることが確認できた。このため、スチールコード 1 1 の側面 1 1 B は、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着しているといえる。

【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

50

以下の実験例 1 - 2 ~ 実験例 1 - 9 についても同様の理由から、スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していることを確認できた。

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 1 1 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。第 1 被膜 1 1 2 1 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【0198】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

(実験例 1 - 2)

(ゴム複合体の製造)

スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に第 1 被膜 1 1 2 1 を以下の条件で電気めっき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 1 0 を製造し、評価を行った。

【0199】

本実験例において第 1 被膜 1 1 2 1 は、端面 1 1 A 上に Cu 層と、Sn 層とを順に積層した積層膜であり、Cu 層と Sn 層との合計の膜厚が  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【0200】

Cu 層はピロリン酸浴である Cu めっき液を用いて形成した。Sn 層は硫酸浴である Sn めっき液を用いて形成した。各層を形成する際、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成するスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させ、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成するスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A とは反対側の端面から給電した。供給する電気量により、第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さを調整した。

【0201】

第 1 被膜 1 1 2 1 を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 1 0 を得た。

【0202】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu、Sn および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 1 1 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。第 1 被膜 1 1 2 1 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu、Sn を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【0203】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

(実験例 1 - 3)

(ゴム複合体の製造)

スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 全体に第 1 被膜 1121 を以下の条件で電気めっき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 10 を製造し、評価を行った。

【0204】

本実験例において第 1 被膜 1121 は、端面 11 A 上に Cu 層と、Zn 層と、Cu 層とを順に積層した積層膜であり、Cu 層の厚さ：Zn 層の厚さ：Cu 層の厚さ = 3 : 4 : 3 であり、合計の厚さが  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1121 を形成した。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に形成した第 1 被膜 1121 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【0205】

Cu 層はピロリン酸浴である Cu めっき液を用いて形成した。Zn 層はハウフツ化浴である Zn めっき液を用いて形成した。各層を形成する際、第 1 被膜 1121 を形成するスチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させ、第 1 被膜 1121 を形成するスチールコード 11 の長手方向の端面 11 A とは反対側の端面から給電した。供給する電気量により、第 1 被膜 1121 の厚さを調整した。

【0206】

第 1 被膜 1121 を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 10 を得た。

【0207】

得られたゴム複合体 10 はスチールコード 11 の表面全体を覆うようにゴム 12 が配置されていた。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A には Cu、Zn および S を含む第 1 被覆物 131 が配置されていた。スチールコード 11 の側面 11 B には第 2 被覆物 132 が配置されていた。スチールコード 11 の端面 11 A、および側面 11 B は、それぞれ第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を介して、ゴム 12 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 11 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1121 を形成した。第 1 被膜 1121 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu、Zn を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1121 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【0208】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

(実験例 1 - 4)

(ゴム複合体の製造)

スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 全体に第 1 被膜 1121 を以下の条件で電気めっき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 10 を製造し、評価を行った。

【0209】

本実験例において第 1 被膜 1121 は、端面 11 A 上に Cu 層と、Zn 層とを順に積層した積層膜であり、Cu 層の厚さ：Zn 層の厚さ = 6 : 4 であり、合計の厚さが  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1121 を形成した。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に形成した第 1 被膜 1121 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【0210】

Cu 層はピロリン酸浴である Cu めっき液を用いて形成した。Zn 層はハウフツ化浴である Zn めっき液を用いて形成した。各層を形成する際、第 1 被膜 1121 を形成するスチ

10

20

30

40

50

ールコード 11 の長手方向の端面 11 A に、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させ、第 1 被膜 1121 を形成するスチールコード 11 の長手方向の端面 11 A とは反対側の端面から給電した。供給する電気量により、第 1 被膜 1121 の厚さを調整した。

【0211】

第 1 被膜 1121 を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 10 を得た。

【0212】

得られたゴム複合体 10 はスチールコード 11 の表面全体を覆うようにゴム 12 が配置されていた。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A には Cu、Zn および S を含む第 1 被覆物 131 が配置されていた。スチールコード 11 の側面 11 B には第 2 被覆物 132 が配置されていた。スチールコード 11 の端面 11 A、および側面 11 B は、それぞれ第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を介して、ゴム 12 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 11 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1121 を形成した。第 1 被膜 1121 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu、Zn を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1121 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【0213】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

(実験例 1 - 5)

(ゴム複合体の製造)

スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 全体に第 1 被膜 1121 を以下の条件で電気めっき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 10 を製造し、評価を行った。

【0214】

本実験例において第 1 被膜 1121 は Cu 層であり、膜厚が  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1121 を形成した。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に形成した第 1 被膜 1121 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【0215】

第 1 被膜 1121 である Cu 層はピロリン酸浴である Cu めっき液を用いて形成した。Cu 層を形成する際、第 1 被膜 1121 を形成するスチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させ、第 1 被膜 1121 を形成するスチールコード 11 の長手方向の端面 11 A とは反対側の面から給電した。供給する電気量により、第 1 被膜 1121 の厚さを調整した。

【0216】

第 1 被膜 1121 を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 10 を得た。

【0217】

得られたゴム複合体 10 はスチールコード 11 の表面全体を覆うようにゴム 12 が配置されていた。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 131 が配置されていた。スチールコード 11 の側面 11 B には第 2 被覆物 132 が配置されていた。スチールコード 11 の端面 11 A、および側面 11 B は、それぞれ第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を介して、ゴム 12 と接着していた。評価結果を表 1 に

10

20

30

40

50



示す。

( スチールコードの製造 )

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 1 1 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。第 1 被膜 1 1 2 1 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【 0 2 1 8 】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

( 実験例 1 - 6 )

( ゴム複合体の製造 )

スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に第 1 被膜 1 1 2 1 を以下の条件で置換めつき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 1 0 を製造し、評価を行った。

【 0 2 1 9 】

本実験例において第 1 被膜 1 1 2 1 は Cu 層であり、膜厚が  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 2 0 】

第 1 被膜 1 1 2 1 は、硫酸銅が  $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$  となるように調整した硫酸浴にスチールコード 1 1 の長手方向の端面を 1 分間浸漬した後、水洗、乾燥することで形成した。

【 0 2 2 1 】

第 1 被膜 1 1 2 1 を形成後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 1 0 を得た。

【 0 2 2 2 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

( スチールコードの製造 )

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 1 1 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。第 1 被膜 1 1 2 1 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【 0 2 2 3 】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

( 実験例 1 - 7 )

( ゴム複合体の製造 )

スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に第 1 被膜 1 1 2 1 を以下の条件で電気めつき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 1 0 を製造し、評価を行った。

【 0 2 2 4 】

本実験例において第 1 被膜 1 1 2 1 は Cu - Zn 合金層であり、膜厚が  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1 1 2 1 を形成した。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認

10

20

30

40

50

できた。

【0225】

第1被膜1121であるCu-Zn合金層は、銅めっき用のピロリン酸浴に硫酸亜鉛と、添加剤であるL-ヒスチジン塩酸塩水和物を添加しためっき液を用いて形成した。Cu-Zn合金層は、CuとZnの含有割合がモル比でCu:Zn=6:4となるように形成した。Cu-Zn合金層を形成する際、第1被膜1121を形成するスチールコード11の長手方向の端面11Aに、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させた。そして、第1被膜1121を形成するスチールコード11の長手方向の端面11Aとは反対側の面から給電した。供給する電気量により、第1被膜1121の厚さを調整した。

【0226】

第1被膜1121を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード11の長手方向の端面11A側にもゴム組成物を配置し、実験例1-1の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体10を得た。

【0227】

得られたゴム複合体10はスチールコード11の表面全体を覆うようにゴム12が配置されていた。スチールコード11の長手方向の端面11AにはCu、ZnおよびSを含む第1被覆物131が配置されていた。スチールコード11の側面11Bには第2被覆物132が配置されていた。スチールコード11の端面11A、および側面11Bは、それぞれ第1被覆物131、第2被覆物132を介して、ゴム12と接着していた。評価結果を表1に示す。

(スチールコードの製造)

実験例1-1のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面11Aについて、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第1被膜1121を形成した。第1被膜1121は、SEM-EDXで分析したところ、Cu、Znを含むことが確認できた。また、第1被膜1121の平均厚さは0.15μmであった。

【0228】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は10mA/cm<sup>2</sup>未満であった。

(実験例1-8)

(ゴム複合体の製造)

スチールコード11の長手方向の端面11A全体に第1被膜1121を以下の条件で電気めっき法により形成した点以外は実験例1-1と同様にしてゴム複合体10を製造し、評価を行った。

【0229】

本実験例において第1被膜1121はCu-Sn合金層であり、膜厚が0.15μmとなるように第1被膜1121を形成した。スチールコード11の長手方向の端面11Aに形成した第1被膜1121の平均厚さを測定したところ、0.15μmであることを確認できた。

【0230】

第1被膜1121であるCu-Sn合金層は、銅めっき用のピロリン酸浴に硫酸錫と、添加剤であるL-ヒスチジン塩酸塩水和物を添加しためっき液を用いて形成した。Cu-Sn合金層は、CuとSnの含有割合がモル比でCu:Sn=95:5となるように形成した。Cu-Sn合金層を形成する際、第1被膜1121を形成するスチールコード11の長手方向の端面11Aに、めっき液をしみこませたスポンジ付き電極を接触させた。そして、第1被膜1121を形成するスチールコード11の長手方向の端面11Aとは反対側の面から給電した。供給する電気量により、第1被膜1121の厚さを調整した。

【0231】

第1被膜1121を形成後、水洗、乾燥した後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスク

10

20

30

40

50

を剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 10 を得た。

【0232】

得られたゴム複合体 10 はスチールコード 11 の表面全体を覆うようにゴム 12 が配置されていた。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A には Cu、Sn および S を含む第 1 被覆物 131 が配置されていた。スチールコード 11 の側面 11 B には第 2 被覆物 132 が配置されていた。スチールコード 11 の端面 11 A、および側面 11 B は、それぞれ第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を介して、ゴム 12 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

10

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 11 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1121 を形成した。第 1 被膜 1121 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu、Sn を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1121 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であった。

【0233】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

(実験例 1 - 9)

20

(ゴム複合体の製造)

スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 全体に第 1 被膜 1121 を以下の条件で置換めつき法により形成した点以外は実験例 1 - 1 と同様にしてゴム複合体 10 を製造し、評価を行った。

【0234】

本実験例において第 1 被膜 1121 は Cu - Sn 合金層であり、膜厚が  $0.15 \mu\text{m}$  となるように第 1 被膜 1121 を形成した。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A に形成した第 1 被膜 1121 の平均厚さを測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

【0235】

30

第 1 被膜 1121 である Cu - Sn 合金層は、銅、および錫を含有する硫酸浴にスチールコード 11 の長手方向の端面を 20 秒間浸漬した後、水洗、乾燥することで形成した。Cu - Sn 合金層は、Cu と Sn の含有割合がモル比で Cu : Sn = 95 : 5 となるように形成した。

【0236】

第 1 被膜 1121 を形成後、ゴム組成物を保護していた樹脂マスクを剥離した。そして、ゴム複合体の前駆体の、スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A 側にもゴム組成物を配置し、実験例 1 - 1 の場合と同様の条件で加硫し、ゴム複合体 10 を得た。

【0237】

得られたゴム複合体 10 はスチールコード 11 の表面全体を覆うようにゴム 12 が配置されていた。スチールコード 11 の長手方向の端面 11 A には Cu、Sn および S を含む第 1 被覆物 131 が配置されていた。スチールコード 11 の側面 11 B には第 2 被覆物 132 が配置されていた。スチールコード 11 の端面 11 A、および側面 11 B は、それぞれ第 1 被覆物 131、第 2 被覆物 132 を介して、ゴム 12 と接着していた。評価結果を表 1 に示す。

40

(スチールコードの製造)

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードの長手方向の端面 11 A について、本実験例でゴム複合体を製造した場合と同様に、前処理を行った後、第 1 被膜 1121 を形成した。第 1 被膜 1121 は、SEM - EDX で分析したところ、Cu、Sn を含むことが確認できた。また、第 1 被膜 1121 の平均厚さは  $0.15 \mu\text{m}$  であっ

50

た。

【 0 2 3 8 】

得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満であった。

( 実験例 1 - 10 )

( ゴム複合体の製造 )

スチールコードを製造する際、伸線加工したスチールコードを、製造するゴム複合体のサイズに合うように、長手方向の複数箇所で切断し、端面に第 1 被膜 1 1 2 1 を形成せず、線材 1 1 1 が露出した状態で用いた。以上の点以外は実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

10

【 0 2 3 9 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されているが、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には第 1 被覆物が形成されていなかった。評価結果を表 1 に示す。

( スチールコードの製造 )

実験例 1 - 1 のスチールコードの準備で得られたスチールコードについてスチールコードの耐腐食性の評価を行ったところ、電流は  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であった。

【 0 2 4 0 】

20

30

40

50

【表 1】

	初期評価	湿熱評価
実験例1-1	A	A
実験例1-2	A	B
実験例1-3	B	B
実験例1-4	C	C
実験例1-5	A	B
実験例1-6	C	C
実験例1-7	A	A
実験例1-8	B	B
実験例1-9	A	A
実験例1-10	D	D

表 1 に示した結果によると、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 9 では初期評価、湿熱評価が共に A ~ C であり、初期評価、湿熱評価がほぼ同じになることを確認できた。これに対して、実験例 1 - 10 では初期評価、湿熱評価が共に D であり、第 2 被覆物が形成されておらず、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 9 と比較して耐腐食性が劣ることを確認できた。

#### 【0241】

また、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 9 で、湿熱評価を行った後、端面 11A に残ったゴムを剥がし、端面 11A の状態を目視で確認したところ、湿熱評価のために端面側ゴム 121 を剥離した際にゴムが残った部分は変色していないことが確認できた。すなわち、第 1 被覆物 131 が形成されていた部分については、保護され、腐食を防止できていたことも

確認できた。

【 0 2 4 2 】

これに対して、実験例 1 - 1 0 で、湿熱評価を行った際、端面 1 1 A にはゴムがほとんど残っておらず、第 1 被覆物 1 3 1 が形成されていなかったため、端面 1 1 A 全体が変色し腐食が進行していたことを確認できた。

【 0 2 4 3 】

上記結果から、スチールコードの長手方向の端面に被膜を設けることで、ゴム複合体とした場合にスチールコードの長手方向の端面に被覆物が形成され、耐腐食性が向上することを確認できた。

【 0 2 4 4 】

また、スチールコードについて、ゴム複合体としない場合でも、実験例 1 - 1 ~ 実験例 1 - 9 のように、長手方向の端面に被膜を設けることで、耐腐食性を向上できることも確認できた。

[ 実験例 2 ]

以下の手順によりゴム複合体を作製し、耐腐食性の評価を行った。実験例 2 - 1 ~ 実験例 2 - 5 はいずれも実施例となる。

( 実験例 2 - 1 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後の該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが 0 . 0 5  $\mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、0 . 0 5  $\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 4 5 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

【 0 2 4 6 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 4 7 】

なお、第 1 被覆物 1 3 1 が Cu、S を含有することは、SEM - EDX により分析することで確認した。以下の実験例 2 - 2 ~ 実験例 2 - 5 や、実験例 3 においても同様にして分析を行い、含有する成分を特定した。

( 実験例 2 - 2 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが 0 . 1  $\mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、0 . 1  $\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 4 8 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

【 0 2 4 9 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

## ( 実験例 2 - 3 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが  $0.5 \mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $0.5 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

## 【 0 2 5 0 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

## 【 0 2 5 1 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 2 に示す。

10

## ( 実験例 2 - 4 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが  $1 \mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $1 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

20

## 【 0 2 5 2 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

## 【 0 2 5 3 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 2 に示す。

30

## ( 実験例 2 - 5 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A 全体に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが  $2 \mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、 $2 \mu\text{m}$  であることを確認できた。

## 【 0 2 5 4 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

## 【 0 2 5 5 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 2 に示す。

40

## 【 0 2 5 6 】

【表 2】

	評価結果
実験例2-1	C
実験例2-2	A
実験例2-3	A
実験例2-4	B
実験例2-5	C

10

20

表 2 に示した結果によると第 1 被膜の厚さを厚くすることで、耐腐食性が向上する傾向が確認できた。これは、第 1 被膜を一定以上の厚さとするすることで、十分な厚さの被覆物を形成できるためと考えられる。

【 0 2 5 7 】

ただし、実験例 2 - 4、実験例 2 - 5 のように第 1 被膜の厚さが一定厚さを超えて厚くなると、耐腐食性が低下する傾向を示すことを確認できた。これは、ゴム中の S ( 硫黄 ) との反応層がポーラスに形成されたためであると考えられる。

30

[ 実験例 3 ]

以下の手順によりゴム複合体を作製し、耐腐食性の評価を行った。実験例 3 - 1 ~ 実験例 3 - 3 はいずれも実施例である。

( 実験例 3 - 1 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが 0 . 1 5  $\mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。

【 0 2 5 8 】

40

ただし、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に上記塗布液を塗布する際、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A の一部をマスキングしておき、上記端面のうち、上記塗布液を塗布した領域の面積の割合が 2 0 % になるようにした。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、0 . 1 5  $\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 5 9 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

【 0 2 6 0 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被

50



覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 3 に示す。

( 実験例 3 - 2 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが 0 . 1 5  $\mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。

【 0 2 6 1 】

ただし、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に上記塗布液を塗布する際、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A の一部をマスキングしておき、上記端面のうち、上記塗布液を塗布した領域の面積の割合が 6 0 % になるようにした。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、0 . 1 5  $\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 6 2 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

【 0 2 6 3 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 3 に示す。

( 実験例 3 - 3 )

ゴム複合体の前駆体に含まれるスチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に、塗布法により第 1 被膜 1 1 2 1 を形成する際、乾燥後に得られる該第 1 被膜 1 1 2 1 の厚さが 0 . 1 5  $\mu\text{m}$  となるように実験例 1 - 1 と同じ塗布液である導電性銅ナノインクを塗布した。

【 0 2 6 4 】

ただし、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に上記塗布液を塗布する際、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A の一部をマスキングしておき、上記端面のうち、上記塗布液を塗布した領域の面積の割合が 8 0 % になるようにした。なお、スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A に形成した第 1 被膜 1 1 2 1 の平均厚さを測定したところ、0 . 1 5  $\mu\text{m}$  であることを確認できた。

【 0 2 6 5 】

以上の点以外は、実験例 1 - 1 の場合と同様にしてゴム複合体を作製した。

【 0 2 6 6 】

得られたゴム複合体 1 0 はスチールコード 1 1 の表面全体を覆うようにゴム 1 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の長手方向の端面 1 1 A には Cu および S を含む第 1 被覆物 1 3 1 が配置されていた。スチールコード 1 1 の側面 1 1 B には第 2 被覆物 1 3 2 が配置されていた。スチールコード 1 1 の端面 1 1 A、および側面 1 1 B は、それぞれ第 1 被覆物 1 3 1、第 2 被覆物 1 3 2 を介して、ゴム 1 2 と接着していた。評価結果を表 3 に示す。

【 0 2 6 7 】

10

20

30

40

【表 3】

	評価結果
実験例3-1	C
実験例3-2	B
実験例3-3	A

10

20

表 3 に示した結果によると、スチールコードの長手方向の端面の内、塗布液を塗布した領域の面積の割合が高くなるほど、耐腐食性試験の結果が向上していることを確認できた。スチールコードの長手方向の端面のうち、塗布液を塗布した面積の割合を高くすることで、該端面に占める被膜が形成される領域の割合が高くなり、スチールコードの長手方向の端面のうち、被覆物で覆われている面積の割合も高くなる。その結果、耐腐食性を向上できたためと考えられる。

30

【符号の説明】

【 0 2 6 8 】

- 1 0          ゴム複合体
- 1 1          スチールコード
- 1 1 A        端面
- 1 1 B        側面
- 1 1 1        線材
- 1 1 2        被膜
- 1 1 2 1      第 1 被膜
- 1 1 2 2      第 2 被膜
- 1 2          ゴム
- 1 2 1        端面側ゴム
- 1 3          被覆物
- 1 3 1        第 1 被覆物
- 1 3 2        第 2 被覆物
- X            X 軸方向（幅方向）
- Y            Y 軸方向（長手方向）
- Z            Z 軸方向（厚さ方向）
- 4 0          タイヤ

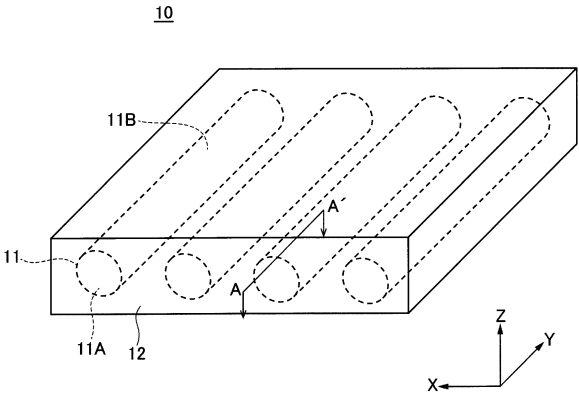
40

50

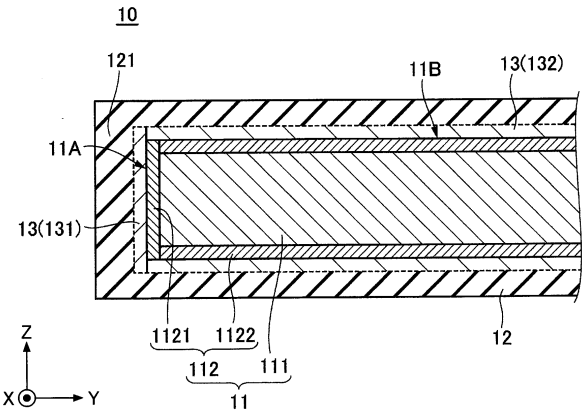
- 4 1       トレッド部
- 4 2       サイドウォール部
- 4 3       ビード部
- 4 4       インナーライナー
- 4 5       カーカス（ゴム複合体）
- 4 6       ベルト層（ゴム複合体）
- 4 7       ビードワイヤー

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

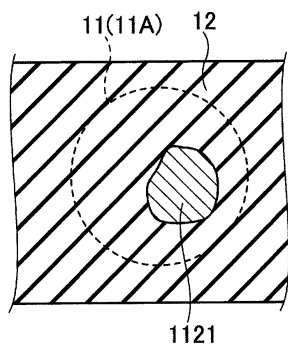
20

30

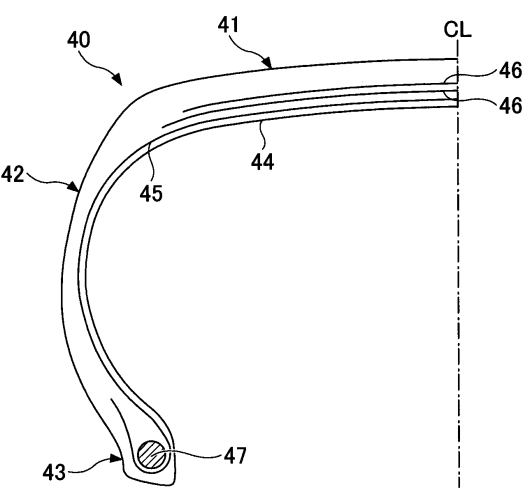
40

50

【 図 3 】



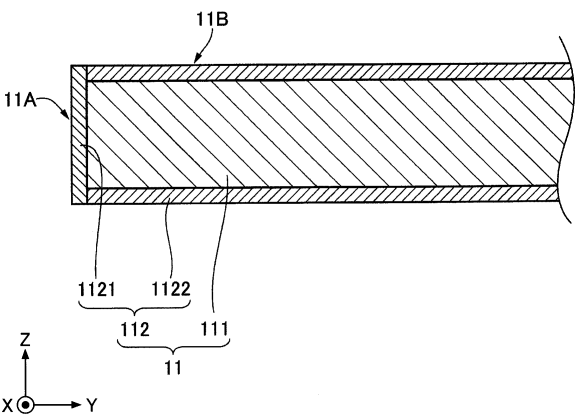
【 図 4 】



10

20

【 図 5 】



30

40

50

## フロントページの続き

- 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内  
(72)発明者 小川 光靖  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内  
(72)発明者 神田 良子  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内  
(72)発明者 境田 英彰  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内  
審査官 伊藤 寿美  
(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 0 6 7 1 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 0 9 4 9 8 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 3 0 5 4 7 ( W O , A 1 )  
特公昭 5 5 - 0 2 8 8 8 2 ( J P , B 2 )  
特開 2 0 1 9 - 0 0 1 1 9 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 2 0 5 8 7 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 8 1 1 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 4 2 9 0 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 9 / 1 5 9 5 3 1 ( W O , A 1 )  
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
D 0 7 B 1 / 0 0 - 9 / 0 0  
B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2